

明 細 書

球状被覆酸化マグネシウム粉末及びその製造方法及びその粉末を含む樹脂組成物

技術分野

- 5 本発明は、耐湿性に優れ、かつ充填材として用いるとき、充填性に優れた球状被覆酸化マグネシウム粉末及びその製造方法に関する。本発明はまたこの球状被覆酸化マグネシウム粉末を含む樹脂組成物、並びにその樹脂組成物を用いた電子デバイスに関する。

10 背景技術

- 電子デバイスは、積層体、プリント配線板、多層配線板等の電子部品により構成されている。電子部品には、通常、樹脂組成物がプリプレグ、スペーサー、封止剤、接着性シート等に用いられており、樹脂組成物には、様々な性能又は特性が要求されている。例えば、最近の傾向として、電子デバイスにおける大容量パ
15 ワー素子搭載、高密度な実装が見られ、それに伴い樹脂組成物及びその適用品に対し従来よりも更に優れた放熱性、耐湿性が要求されている。

- 半導体封止用の樹脂組成物に用いるフィラーは、従来、二酸化ケイ素（以下、シリカという）、酸化アルミニウム（以下、アルミナという）が用いられてきた。しかし、シリカの熱伝導性は低く、高集積化、高電力化、高速化等による発熱量
20 の増大に対応する放熱が充分ではないため、半導体の安定動作等に問題が生じていた。一方、シリカより熱伝導性が高いアルミナを使用すると、放熱性は改善されるが、アルミナは硬度が高いために、混練機や成型機及び金型の摩耗が激しくなるという問題点があった。

- そこで、シリカに比べて熱伝導率が1桁高く、アルミナと約同等の熱伝導率を
25 有する酸化マグネシウムが半導体封止用樹脂フィラーの材料として検討されている。しかし、酸化マグネシウム粉末は、シリカ粉末に比べ、吸湿性が大きい。そのため、半導体の封止用樹脂フィラーとして酸化マグネシウム粉末を用いた場合、吸湿した水と酸化マグネシウムが水和して、フィラーの体積膨張によるクラックの発生、熱伝導性の低下等の問題が発生していた。このため、半導体封止用樹脂

フィラーとして用いる酸化マグネシウム粉末に耐湿性を付与することが、半導体の長期的な安定動作を保証する上で大きな課題となっていた。

酸化マグネシウム粉末の耐湿性を改善させる方法として、特開 2 0 0 3 - 3 4 5 2 2 号公報及び特開 2 0 0 3 - 3 4 5 2 3 号公報にはアルミニウム塩又はケイ素化合物と酸化マグネシウム粉末を混合し、固体分をろ別し、乾燥させて、
5 焼成することにより、該酸化マグネシウム粉末の表面を、アルミニウム又はケイ素とマグネシウムの複酸化物を含む被覆層で被覆することを特徴とする被覆酸化マグネシウム粉末の製造方法が開示されている。

これらの方法により得られた被覆酸化マグネシウム粉末は耐湿性が改善されたものの、粉末粒子は角張った形状をしているため、樹脂への充填性が低く、さら
10 に得られた樹脂組成物の流動性が低いという問題がある。

一方、特許第 2 5 9 0 4 9 1 号公報には酸化マグネシウム粉末に対し、アルミナ及び／又はシリカ粒子を添加し、これをスプレードライヤーを用いて粒状化して球形顆粒物を得たのち、かかる粒状化状態を崩すことなく、前記造粒物の少なくとも一部を熔融し、次いでこれを急速に冷却する酸化マグネシウム系物質の製造方法も開示されている。
15

この方法は、酸化マグネシウム粉末の耐湿性を向上させることを目的としているが、スプレードライヤーを用いて粒状化するため、得られた球形顆粒物は粒子の集合体すなわち多孔質体であり、樹脂へ高充填することは困難であると予測で
20 きる。

本発明の目的は、上記の課題を解消し、耐湿性に優れ、かつ樹脂などへの充填材として用いる際の充填性に優れ、さらに、充填後の樹脂組成物の流動性が高く、その結果成型性に優れた球状被覆酸化マグネシウム粉末を提供することである。本発明の他の目的は、そのような球状被覆酸化マグネシウム粉末を容易に製造する方法及びこの球状被覆酸化マグネシウム粉末を含む樹脂組成物、並びに、この
25 樹脂組成物を用いた電子デバイスを提供することである。

発明の開示

本発明者は、上記目的を達成すべく、粒子の平均形状係数に着目して、被覆酸

化マグネシウム粉末の形状について種々検討を重ねた結果、最適な平均形状係数の範囲を見出して本発明を完成するに至った。

また酸化マグネシウム粉末の表面に、融点が 2 7 7 3 K 以下の複酸化物を形成する元素の化合物を存在させ、高温中で熔融させることにより、容易に球状被覆酸化マグネシウム粉末を製造する方法を見出した。

すなわち、本発明によれば、表面が複酸化物により被覆され、かつ、平均形状係数が 1. 2 5 以下であることを特徴とする球状被覆酸化マグネシウム粉末が提供される。

また、本発明によれば、酸化マグネシウム粉末の表面に、複酸化物を形成する元素の化合物を存在させたのち、高温で熔融させることにより、前記酸化マグネシウム粉末表面を複酸化物で被覆すると共に球状化する球状被覆酸化マグネシウム粉末の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、上記の球状被覆酸化マグネシウム粉末を含む樹脂組成物、及びそのような樹脂組成物を使用した電子デバイスが提供される。

発明を実施するための最良の形態

球状被覆酸化マグネシウム粉末

本発明の球状被覆酸化マグネシウム粉末は、その表面が複酸化物により被覆され、かつ、平均形状係数が 1. 2 5 以下であるものである。

ここで、形状係数は、粒子の投影像において

$(\text{周囲長})^2 / (4 \pi \times \text{面積の和})$

で表される値である。粒子の投影像が真円の場合に 1 となり、数値が大きくなるほど不規則形状であることを示している。

本発明で用いられる平均形状係数は、レーザー顕微鏡と画像解析ソフトを使用して粒子 1 0 0 個の形状係数を求め、その平均値として得られた数値である。

樹脂に対する粉末の充填率を向上させるためには、粉末の形状を球状に近づける必要がある。本発明によれば、球状被覆酸化マグネシウム粉末の平均形状係数は、1. 2 5 以下であることが必要であり、好ましくは 1. 2 2 以下であり、より好ましくは、1. 2 0 以下である。平均形状係数が 1. 2 5 以下であると、樹

脂への充填性が向上し、しかも得られた樹脂組成物の流動性も優れたものとなる。

本発明の球状被覆酸化マグネシウム粉末はその表面が複酸化物で被覆されている。この複酸化物で被覆する第一の目的は、酸化マグネシウム粉末の耐湿性を改善するためであり、第二の目的は、酸化マグネシウム粉末の球状化処理工程を容易にするためである。つまり、酸化マグネシウム粉末の表面に、火炎温度より融点
5 点が高い複酸化物を形成させ、酸化マグネシウム粉末の表面を低融点化させることにより、球状化を容易にすることができる。複酸化物の融点は、2773 K以下が好ましく、2273 K以下がより好ましい。

この酸化マグネシウム粉末の表面を被覆する複酸化物は、アルミニウム、鉄、
10 ケイ素及びチタンからなる群から選択される1以上の元素とマグネシウムとを含むものであることが好ましい。複酸化物として、フォルステライト (Mg_2SiO_4)、スピネル (Al_2MgO_4)、マグネシウムフェライト (Fe_2MgO_4)、チタン酸マグネシウム (MgTiO_3) などをあげることができる。

本発明で用いる複酸化物の含有量、すなわち、1個の粒子に対する表面の複酸
15 化物の割合は、5～50 mass %が好ましく、10～40 mass %がより好ましい。複酸化物の含有量が上記の範囲にあると、酸化マグネシウム粉末の表面が複酸化物により完全に被覆されて球状化が容易となり、樹脂への高充填が可能となり、さらには、充填後の樹脂組成物の熱伝導率も高く、熱伝導性フィラーとして十分な効果を発揮することができる。

20 本発明の球状被覆酸化マグネシウム粉末の平均粒径は、 $5 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6} \text{ m}$ が好ましく、 $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6} \text{ m}$ がより好ましい。またBET比表面積は、 $5.0 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ 以下が好ましく、 $1 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ 以下がより好ましい。

25 球状被覆酸化マグネシウム粉末の製造方法

次に、本発明の球状被覆酸化マグネシウム粉末は、酸化マグネシウム粉末の表面に、複酸化物を形成する元素の化合物を存在させたのち、高温で熔融させることにより、前記酸化マグネシウム粉末表面を複酸化物で被覆すると共に球状化して製造する。

一般に、粉末の形状を球状に近づける方法としては、例えば、粉末を高温火炎中を通過させて熔融し、表面張力により球状にする方法が用いられている。この方法は、酸素燃焼による火炎温度（ $2073 \sim 2723 \text{ K}$ ）より融点が高いシリカ、アルミナには適用することができるが、火炎温度より融点が高い酸化マグネシウム（融点 3073 K ）には適用することができないため、酸化マグネシウムの球状化は困難であると考えられていた。

本発明の製造方法では、酸化マグネシウム粉末の表面に、火炎温度より融点が高い複酸化物を形成させ、酸化マグネシウム粉末の表面を低融点化させることにより、上記の高温火炎熔融工程を適用して球状化することが可能となる。この複酸化物の融点は、 2773 K 以下が好ましく、 2273 K 以下がより好ましい。

複酸化物を形成するために使用される化合物は、アルミニウム化合物、鉄化合物、ケイ素化合物及びチタン化合物からなる群から選択される1以上の化合物であることが好ましい。化合物の形態は限定されないが、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、オキシ硝酸塩、オキシ硫酸塩、オキシ塩化物、水酸化物、酸化物が用いられる。

酸化マグネシウム粉末に対するこれらの化合物の配合量は、最終的に得られる球状被覆酸化マグネシウム粉末の複酸化物の含有量が $5 \sim 50 \text{ mass \%}$ となるように決定することが好ましい。

複酸化物を形成する元素の化合物として、例えば、ケイ素化合物を使用する場合は、乾式シリカと酸化マグネシウム粉末を湿式で混合し、ろ過した後、乾燥し、表面にシリカを均一に吸着させた酸化マグネシウム粉末を得、この粉末を、酸素をキャリアガスとして、たとえば、プロパン-酸素の火炎中を通過させ、冷却後、捕集装置で捕集することにより、製造することができる。可燃性ガスは限定されないが、プロパン、ブタン、アセチレン、水素等の可燃ガス、又はこれらの混合ガスを用いることができる。

本発明で用いる酸化マグネシウム粉末の結晶子径は、 $50 \times 10^{-9} \text{ m}$ 以上であることが好ましい。結晶子径が $50 \times 10^{-9} \text{ m}$ 以上の酸化マグネシウム粉末は、より微細な粉末に比して反応性が低く、酸化マグネシウム粉末の表面にケイ素化合物等を均一に吸着させることができるため、粒子の球状化が均一に進行する。さらに酸化マグネシウム粉末の表面を均一に複酸化物で被覆できるため、耐

水性が向上する。

本発明で使用する結晶子径は、X線回折法を用いて、Scherrer式で算出した値である。一般に、一つの粒子は複数の単結晶で構成された多結晶体であり、結晶子径は多結晶体中の単結晶の大きさの平均値を示している。

5 酸化マグネシウム粉末の純度は、特に限定されず、用途に応じて決定することが好ましい。例えば、電子部品の絶縁特性を満足するためには、純度90%以上であることが好ましく、純度95%以上であることがより好ましい。なお、本発明の特性を有する酸化マグネシウム粉末は、公知の方法、例えば、電融法、焼結法等を用いて製造することができる。

10 上記の製造方法により、低コストで容易に耐湿性、熱伝導性を維持しながら、樹脂への高い充填性を有する球状被覆酸化マグネシウム粉末を得ることができる。また、このようにして得られた球状被覆酸化マグネシウム粉末を充填した樹脂組成物は、良好な流動性を有し、成型性が改善される。

15 なお、本発明の製造方法において、酸化マグネシウム粉末の溶融球状化工程は、上述の火炎溶融工程に限定されるものではなく、所望の温度を実現し得る工程であれば、例えば、プラズマ加熱工程などを適用することも可能である。

被覆酸化マグネシウム粉末を含む樹脂組成物

20 本発明の樹脂組成物は、樹脂に上記の球状被覆酸化マグネシウム粉末を含有させて得られたものである。

その場合、本発明の球状被覆酸化マグネシウム粉末は、必要に応じてシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤で表面処理することができ、さらに充填性を向上することができる。

25 シラン系カップリング剤としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリアルコキシシラン、グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、メタクロキシプロピルメチルジアルコキシシラン等があげられる。

チタネート系カップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート等があげられる。

本発明の樹脂組成物に用いる樹脂は、特に限定されず、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等の熱硬化性樹脂やポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、フッ素樹脂等の熱可塑性樹脂等があげられる。これらのうち、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂が好ましい。また、必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤を配合することができる。

エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFエポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル系樹脂、グリシジルアミン系樹脂、複素環式エポキシ樹脂等があげられる。

フェノール樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂等があげられる。

シリコーン樹脂としては、ミラブル型シリコーンゴム、縮合型液状シリコーンゴム、付加型液状シリコーンゴム、UV硬化型シリコーンゴム等があげられ、付加型液状シリコーンゴムが好ましい。また、1液型及び2液型のシリコーンゴムのいずれでもよいが、2液型のシリコーンゴムが好ましい。

本発明の樹脂組成物には、上記の球状被覆酸化マグネシウム粉末の他に、充填材を配合することができる。充填材としては、特に限定されるものではなく、例えば、溶融シリカ、結晶シリカ等があげられる。また必要に応じて離型剤、難燃剤、着色剤、低応力付与剤等を適宜配合することができる。

本発明の電子デバイスは、上記樹脂組成物をその一部に用いたもので、優れた放熱性、耐湿性を有する。電子デバイスとしては、例えば、樹脂回路基板、金属ベース回路基板、金属張積層板、内層回路入り金属張積層板等があげられる。

本発明の樹脂組成物の上記の電子デバイスに対する用途としては、半導体封止剤、接着剤もしくは接着性シート、又は放熱シート、放熱スペーサーもしくは放熱グリース等があげられる。

本発明の樹脂組成物を用いて上記の基板等を製造するには、紙基材やガラス基材を本発明の樹脂組成物に浸漬し、加熱乾燥させてBステージまで硬化させて、プリプレグ（レジンクロス、レジンペーパー等）を製造する。

また、このプリプレグを用いて、樹脂回路基板、金属張積層板、内層回路入り金属張積層板等を製造することができる。例えば、金属張積層板は、プリプレグを基板厚さに応じて積み重ね、金属箔を置き、金型に挟みプレス機の熱盤間に挿入し、所定の加熱・加圧を行い積層板を成型し、更に成型した積層板の四辺を切断し、外観検査を行って製造する。また、本発明の樹脂組成物を他の基材材料と混合して、ガラスエポキシ、テフロンエポキシ等のような複合材料の形態で、基材として用いることもできる。

本発明の樹脂組成物は、封止材として用いることができる。封止用樹脂とは、半導体チップを機械的、熱的ストレス、湿度などの外的要因から保護するためのパッケージングに用いられる樹脂材料のことであり、本発明の樹脂組成物により形成されたパッケージの性能は、樹脂硬化物の熱伝導率及び耐候性により示される。

本発明の樹脂組成物は、接着剤として用いることができる。接着剤は、二つの物体を張り合わせるために使用される物質をいい、被接着体の材質は特に限定されるものではない。接着剤は、被接着体の表面に塗布又は係合されたとき、一時的に流動性を与えられ、接着後は流動性を失って固化するものである。例えば、溶剤接着剤、圧感接着剤、接着性シートのような熱感接着剤、反応接着剤があげられる。本発明の樹脂組成物を接着剤として用いた場合における接着後の熱伝導率及び耐候性は、樹脂硬化物の熱伝導率及び耐候性により示される。

また、本発明の樹脂組成物を接着剤として用い、金属ベース回路基板を製造することができる。金属ベース回路基板は、接着剤を金属板上に塗布し、接着剤がBステージ状態にあるときに金属箔を積層して、所定の加熱・加圧を行い、一体化して製造する。

また、本発明の樹脂組成物は、放熱材として用いることができる。放熱材としては、例えば、放熱シート、放熱スペーサー、放熱グリース等があげられる。放熱シートは、発熱性電子部品、電子デバイスから発生した熱を除去するための電気絶縁性の熱伝導性シートであり、シリコーンゴムに熱伝導性フィラーを充填して製造され、主として放熱フィン又は金属板に取り付けて用いられる。放熱グリースは、シリコーンゴムの代わりにシリコーンオイルを用いた以外は放熱シー

トと同じである。放熱スパーサーは、発熱性電子部品、電子デバイスから発生した熱を電子機器のケース等に直接伝熱するための、発熱性電子部品、電子デバイスとケースの間のスペースを埋める厚みを有したシリコン固化物である。

5 実施例

本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

1. 球状被覆酸化マグネシウム粉末

合成例 1

10 結晶子径が $58.3 \times 10^{-9} \text{ m}$ の単結晶の集合体である酸化マグネシウム粉末（タテホ化学工業株式会社製 KMAO-H ）を、衝撃式粉碎機を用いて、粒径 $100 \times 10^{-6} \text{ m}$ 以下に粉碎した。ヒュームドシリカ（純度 99.9% 以上、比表面積 $200 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を、酸化マグネシウムに対して混合比が 10 mass % になるように湿式添加し、400～500 rpm で 600 s 攪拌混合した。
15 攪拌混合後、ろ過、脱水して得られたケーキを、乾燥機を用いて、423 K で一晩乾燥した。乾燥したケーキをサンプルミルで解砕して、原料の酸化マグネシウム粉末と同程度の粒径に調整し、被覆酸化マグネシウム粉末を得た。

合成例 2

ヒュームドシリカの混合比を 3 mass % とした以外は上記合成例 1 と同様にして被覆酸化マグネシウム粉末を得た。
20

合成例 3

ヒュームドシリカの混合比を 30 mass % とした以外は上記合成例 1 と同様にして被覆酸化マグネシウム粉末を得た。

合成例 4

25 結晶子径が $58.3 \times 10^{-9} \text{ m}$ の単結晶の集合体である酸化マグネシウム粉末（タテホ化学工業株式会社製 KMAO-H ）を、衝撃式粉碎機を用いて、粒径 $100 \times 10^{-6} \text{ m}$ 以下に粉碎した。4% 硝酸アルミニウム水溶液（関東化学株式会社製特級試薬）を、 Al_2O_3 に換算して、酸化マグネシウムに対して混合比が 10 mass % になるように湿式添加し、400～500 rpm で 600 s

5 攪拌混合した。攪拌混合後、ろ過し、ケーキができ始めたところで、残留硝酸アルミニウムを除去するため、十分に水洗し、脱水して得られたケーキを、乾燥機を用いて、423Kで一晩乾燥した。乾燥したケーキをサンプルミルで解砕して、原料の酸化マグネシウム粉末と同程度の粒径に調整し、被覆酸化マグネシウム粉末を得た。

合成例 5

硝酸アルミニウムに代えて、硝酸鉄水溶液を、 Fe_2O_3 に換算して、酸化マグネシウムに対して混合比が15mass%となるように配合した以外は、上記合成例4と同様にして、被覆酸化マグネシウム粉末を得た。

10 実施例 1

合成例1で作製した粉末を、液化プロパンガスと酸素との燃焼により形成した高温火炎中に供給し、熔融・球状化処理を行い、フォルステライト(Mg_2SiO_4)で被覆した球状被覆酸化マグネシウム粉末を得た。

実施例 2

15 合成例2で作製した粉末を使用したこと以外は上記実施例1と同様にして熔融・球状化処理を行い、フォルステライト(Mg_2SiO_4)で被覆した球状被覆酸化マグネシウム粉末を得た。

実施例 3

20 合成例3で作製した粉末を使用したこと以外は上記実施例1と同様にして熔融・球状化処理を行い、フォルステライト(Mg_2SiO_4)で被覆した球状被覆酸化マグネシウム粉末を得た。

実施例 4

25 合成例4で作製した粉末を使用したこと以外は上記実施例1と同様にして熔融・球状化処理を行い、スピネル(Al_2MgO_4)で被覆した球状被覆酸化マグネシウム粉末を得た。

実施例 5

合成例5で作製した粉末を使用したこと以外は上記実施例1と同様にして熔融・球状化処理を行い、マグネシウムフェライト(Fe_2MgO_4)で被覆した球状被覆酸化マグネシウム粉末を得た。

比較例 1

合成例 1 で得られた粉末を、空气中で 1723K で 3600s 焼成した後、再度、サンプルミルにて解砕して、原料の酸化マグネシウム粉末と同程度の粒径に調整し、フォルステライト (Mg_2SiO_4) で被覆した被覆酸化マグネシウム粉末を得た。

比較例 2

酸化マグネシウム粉末を、液化プロパンガスと酸素との燃焼により形成した高温火炎中に供給し、表面が被覆されていない酸化マグネシウム粉末を得た。

評価試験

上記各実施例 1～5 及び比較例 1, 2 で得られた酸化マグネシウム粉末試料の平均形状係数、複酸化物の含有量、BET 比表面積、平均粒径及び耐湿性の各項目を測定し、結果を表 1 に示した。なお、各項目の測定方法を下記に示す。

平均形状係数：超深度形状測定顕微鏡「VK8550」（株式会社キーエンス製）を用いて粒子像を撮影し、画像解析ソフト「Easy32」（株式会社ライブラリー製）により、粒子 100 個の形状係数を測定し、その平均値を平均形状係数とした。

粉末表面の複酸化物の含有量：走査型蛍光 X 線分析装置「ZSX-100e」（理学電機工業株式会社製）を用いて、粉末試料に含まれる元素の含有量を測定し、複酸化物の含有量に換算した。

BET 比表面積：ガス吸着法により、流動式比表面積測定装置「フローソープ II 2300」（株式会社島津製作所製）を用いて、粉末試料の比表面積を測定した。

平均粒径：レーザー回折・散乱法により粒度分布測定装置「マイクロトラック HRA」（日機装株式会社製）を用いて、粉末試料の体積平均粒径を測定した。

耐湿性試験：得られた試料 $5 \times 10^{-3}\text{kg}$ を、温度 373K の沸騰水 $100 \times 10^{-6}\text{m}^3$ 中で 2 時間攪拌し、質量増加率（mass%）を測定して、耐湿性を評価した。

表 1

	複酸化物		球状被覆酸化マグネシウム			
	種類	含有量 (mass%)	平均形状係数	平均粒径 (10^{-5}m)	BET 比表面積 ($10^3\text{m}^2/\text{kg}$)	質量増加率 (mass%)
実施例 1	Mg_2SiO_4	17.49	1.186	21.01	0.75	2.97
実施例 2	Mg_2SiO_4	6.56	1.242	20.24	0.54	4.12
実施例 3	Mg_2SiO_4	48.52	1.154	21.77	0.83	1.37
実施例 4	Al_2MgO_4	21.76	1.194	20.45	0.78	2.77
実施例 5	Fe_2MgO_4	21.00	1.190	20.21	0.31	1.08
比較例 1	Mg_2SiO_4	18.45	1.262	20.45	0.48	3.19
比較例 2	—	—	1.289	21.09	0.81	7.34

2. 樹脂組成物

実施例 6

実施例 1 で作製した試料粉末に、エポキシシランを 1.0 mass% 添加し、600 s 攪拌混合して粉末を表面処理し、次いで 423 K で 7200 s 乾燥させ

た。得られた試料 560 重量部を、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 63 重量部、ノボラック型フェノール樹脂 34 重量部、トリフェニルホスフィン 1 重量部及びカルナバワックス 2 重量部と、擂潰機を用いて、600 s 混合粉碎した。その後、混合物を二本ロールを用いて、373 K で 300 s 混練し、次いでこの混練物を 10 メッシュ以下に更に粉碎し、 $\phi 38 \text{ mm} \times t 15 \text{ mm}$ のペレットを作製した。このペレットを、7 MPa、448 K で 180 s 間、トランスファー成型し、下記の方法でスパイラルフローを測定した。

また、このペレットを 448 K で 180 s、7 MPa でトランスファー成型し、次いで 453 K で $18 \times 10^3 \text{ s}$ 間ポストキュアを行い、 $\phi 50 \text{ mm} \times t 3 \text{ mm}$ の成型体を得た。

実施例 7

実施例 2 で作製した球状被覆酸化マグネシウム粉末を使用したこと以外は上記実施例 6 と同様にして、スパイラルフローを測定し、成型体を得た。

実施例 8

実施例 3 で作製した球状被覆酸化マグネシウム粉末を使用したこと以外は上記実施例 6 と同様にしてスパイラルフローを測定し、成型体を得た。

実施例 9

実施例 4 で作製した球状被覆酸化マグネシウム粉末を使用したこと以外は上記実施例 6 と同様にして、スパイラルフローを測定し、成型体を得た。

実施例 10

実施例 5 で作製した球状被覆酸化マグネシウム粉末を使用したこと以外は上記実施例 6 と同様にして、スパイラルフローを測定し、成型体を得た。

比較例 3

比較例 1 で作製した試料を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、スパイラルフローを測定し、成型体を得た。

比較例 4

酸化マグネシウム粉末に代えて、アルミナ粉末を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、スパイラルフローを測定し、成型体を得た。

実施例 11

実施例 1 で作製した試料粉末に、ビニルトリメトキシシランを 1.0 mass % 添加し、600 s 攪拌混合して粉末を表面処理し、次いで 423 K で 7200 s 乾燥させた。得られた試料 451 重量部を、二液型 RTV シリコーン ゴム 100 重量部と、二本ロールを用いて 300 s 混練した。次いで、白金触媒 5 重量部を添加し、二本ロールを用いて 600 s 混練して、コンパウンドを作製し、下記に示す条件で粘度を測定した。これを 393 K で 600 s、5 MPa で プレス成型し、 $\phi 50 \text{ mm} \times t 3 \text{ mm}$ の成型体を得た。

比較例 5

比較例 1 で作製した試料粉末を用いた以外は、実施例 11 と同様にして、粘度を測定し、成型体を得た。

比較例 6

酸化マグネシウム粉末に代えて、アルミナ粉末を用いた以外は、実施例 11 と同様にして、粘度を測定し、成型体を得た。

評価試験

上記各実施例 6 ~ 11 及び比較例 3 ~ 6 で得られた樹脂組成物のスパイラルフロー又は粘度（常温での樹脂の状態により適切な測定方法を選択した。）、ならびに、これらの樹脂組成物の成型体の熱伝導率、耐湿性及び耐湿性試験後の外観を測定し、結果を表 2 に示した。なお、上記各項目の評価方法は以下の通りである。

スパイラルフロー：EMMI-I-66 に準じて、測定した

粘度：レオメータ「VAR-50」（REOLOGICA 社製）を用いて、粘度を測定し、Shear rate が 1 s^{-1} の値とした。

熱伝導率：レーザーフラッシュ法により、熱定数測定装置「TC-3000」（真空理工株式会社製）を用いて、成型体の熱伝導率を測定した。

耐湿性試験：成型体を温度 358 K、湿度 85 % に設定した恒温恒湿器に 7 日間保管し、吸湿率を測定した。また外観を目視により観察した。

表 2

	複酸化物	樹脂	樹脂組成物の流動性		成形体の評価試験		
			スパイラル フロー (m)	粘度 (Pa・s)	熱伝導率 (W/mK)	吸湿率 (mass%)	耐湿性試験 後の外観
実施例 6	Mg ₂ SiO ₄	エポキシ樹脂	0.507	—	3.11	0.18	異常なし
実施例 7	Mg ₂ SiO ₄	エポキシ樹脂	0.448	—	3.25	0.20	異常なし
実施例 8	Mg ₂ SiO ₄	エポキシ樹脂	0.653	—	3.03	0.11	異常なし
実施例 9	Al ₂ MgO ₄	エポキシ樹脂	0.535	—	3.12	0.15	異常なし
実施例 10	Fe ₂ MgO ₄	エポキシ樹脂	0.492	—	3.15	0.14	異常なし
比較例 3	Mg ₂ SiO ₄	エポキシ樹脂	0.343	—	3.18	0.17	異常なし
比較例 4	— ^(*)	エポキシ樹脂	0.502	—	2.78	0.15	異常なし
実施例 11	Mg ₂ SiO ₄	シリコーンゴム	—	471	2.20	0.20	異常なし
比較例 5	Mg ₂ SiO ₄	シリコーンゴム	—	3280	2.14	0.20	異常なし
比較例 6	— ^(*)	シリコーンゴム	—	1130	1.70	0.16	異常なし

(*)：被覆 MgO 粉末に代えて、被覆のない Al₂O₃ 粉末を使用

以上の結果から明らかなように、本発明の平均形状係数を満足する球状被覆酸化マグネシウム粉末（表 1、実施例 1～5）は、耐湿性に優れている。そして、

これらの粉末を充填してなる樹脂組成物（表 2、実施例 6～11）は、流動性に優れており、さらに、その成型体は高い熱伝導率を有し、耐湿性に優れていることが確認された。

一方、比較例 1 の粉末は、耐湿性は優れていたが、平均形状係数は 1.25 以上である。これをエポキシ樹脂に充填した場合（表 2、比較例 3）、及びシリコーンゴムに充填した場合（表 2、比較例 5）共に、流動性が低い値となった。

比較例 2 の粉末は複酸化物で被覆されていないので、表 1 に示したように耐湿性が非常に低いものであった。

また、酸化マグネシウム粉末に代えて従来のアルミナ粉末を充填して得られた樹脂組成物（表 2、比較例 4, 6）は、流動性及び耐湿性は優れているものの、熱伝導性に劣っていた。

産業上の利用可能性

以上詳細に説明したように、本発明の球状被覆酸化マグネシウム粉末は、耐湿性に優れ、かつ充填材として用いるとき、充填性に優れ、樹脂へ高充填することができ、熱伝導性フィラーとして有用である。

また、この球状被覆酸化マグネシウム粉末を充填して得られた樹脂組成物は、流動性に優れており、その成型体は高い放熱性及び耐湿性を有するため、様々な電子デバイスの封止材又はスペーサー、接着剤又は接着性シート、あるいは樹脂回路基板、金属ベース回路基板、金属張積層板、内層回路入り金属張積層板等の構成部材として非常に有用であり、その工業的価値は極めて高い。

請 求 の 範 囲

1. 表面が複酸化物により被覆され、かつ、平均形状係数が1.25以下であることを特徴とする球状被覆酸化マグネシウム粉末。
- 5 2. 前記複酸化物の融点が2773 K以下である、請求の範囲1記載の球状被覆酸化マグネシウム粉末。
3. 前記複酸化物がアルミニウム、鉄、ケイ素及びチタンからなる群から選択される1以上の元素とマグネシウムとを含む、請求の範囲2記載の球状被覆酸化マグネシウム粉末。
- 10 4. 前記複酸化物を5～50 mass %含む、請求の範囲1～3のいずれか1項記載の球状被覆酸化マグネシウム粉末。
5. 平均粒径が $5 \times 10^{-6} \sim 500 \times 10^{-6} \text{ m}$ であり、BET比表面積が $5 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ 以下である、請求の範囲1～4のいずれか1項記載の球状被覆酸化マグネシウム粉末。
- 15 6. 酸化マグネシウム粉末の表面に、複酸化物を形成する元素の化合物を存在させたのち、高温で熔融させることにより、前記酸化マグネシウム粉末表面を複酸化物で被覆すると共に球状化することを特徴とする球状被覆酸化マグネシウム粉末の製造方法。
7. マグネシウムと複酸化物を形成する元素の化合物がアルミニウム化合物、鉄化合物、ケイ素化合物及びチタン化合物からなる群から選択される1以上の化合物である、請求の範囲6記載の方法。
- 20 8. 被覆される酸化マグネシウム粉末の結晶子径が $50 \times 10^{-9} \text{ m}$ 以上である、請求の範囲6又は7記載の方法。
9. 火炎温度が2073 K以上である、請求の範囲6～8のいずれか1項記載の方法。
- 25 10. 請求の範囲1～5のいずれか1項記載の球状被覆酸化マグネシウム粉末を含む樹脂組成物。
11. 前記樹脂組成物の樹脂がエポキシ樹脂である、請求の範囲10記載の樹脂組成物。

12. 前記樹脂組成物の樹脂がシリコーンゴムである, 請求の範囲10記載の樹脂組成物。

13. 請求の範囲10～12のいずれか1項記載の樹脂組成物を用いた電子デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09C1/02, C01F5/02, C08K9/02, C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09C1/02, C01F5/02, C08K9/02, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 6-171928 A (Kyowa Chem. Ind. Co., Ltd.), 21 June, 1994 (21.06.94), Claims; Par. Nos. [0001], [0014] to [0016] (Family: none)	1-13 1-13
X Y	JP 2-212314 A (Kyowa Chem. Ind. Co., Ltd.), 23 August, 1990 (23.08.90), Claims; page 4, upper right column, line 8 to lower right column, line 11 (Family: none)	1-13 1-13
X Y	JP 63-45117 A (Ube Industries, Ltd.), 26 February, 1988 (26.02.88), Claims; page 3, lower left column, line 6 to lower right column, line 3 (Family: none)	1-4, 6-13 1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
23 January, 2004 (23.01.04)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2004 (10.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15953

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-361796 A (Meruku Kabushiki Kaisha), 19 September, 2003 (19.09.03), Claims (Family: none)	1-13
Y	JP 2001-31887 A (Toyota Motor Corp.), 06 February, 2001 (06.02.01), Claims; Par. Nos. [0002] to [0004] (Family: none)	1-13
Y	WO 01/10958 A (Kyowa Chem. Ind. Co., Ltd.), 15 February, 2001 (15.02.01), Claims & AU 6183900 A & JP 2001-115057 A	1-13
Y	JP 7-21850 A (Hitachi Cable, Ltd.), 24 January, 1995 (24.01.95), Claims (Family: none)	1-13
Y	JP 2003-34523 A (Tateho Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 February, 2003 (07.02.03), Claims (Family: none)	1-13
Y	JP 2003-34522 A (Tateho Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 February, 2003 (07.02.03), Claims (Family: none)	1-13
Y	JP 64-45716 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 February, 1989 (20.02.89), Claims; page 2, upper right column, 3rd line from the bottom to lower right column, 5th line from the bottom (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09C1/02, C01F5/02, C08K9/02, C08L101/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09C1/02, C01F5/02, C08K9/02, C08L101/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-171928 A (協和化学工業株式会社) 1994. 06. 21	1-13
Y	特許請求の範囲、【0001】 【0014】 - 【0016】 (ファミリーなし)	1-13
X	JP 2-212314 A (協和化学工業株式会社) 1990. 08. 23	1-13
Y	特許請求の範囲、第4頁右上欄第8行-右下欄第11行 (ファミリーなし)	1-13
X	JP 63-45117 A (宇部興産株式会社) 1988. 02. 26 特許請求の範囲、	1-4, 6-13
Y	第3頁左下欄第6行-右下欄第3行 (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 01. 2004

国際調査報告の発送日

10. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 山田 泰之

4V 8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-361796 A (メルク株式会社) 2003. 09. 19 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2001-31887 A (トヨタ自動車株式会社) 2001. 02. 06 特許請求の範囲、【0002】 - 【0004】 (ファミリーなし)	1-13
Y	WO 01/10958 A (kyowa Chem. Ind. Co., Ltd.) 2001. 02. 15 Claims & AU 6183900 A & JP 2001-115057 A	1-13
Y	JP 7-21850 A (日立電線株式会社) 1995. 01. 24 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2003-34523 A (タテホ化学工業株式会社) 2003. 02. 07 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2003-34522 A (タテホ化学工業株式会社) 2003. 02. 07 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 64-45716 A (旭硝子株式会社) 1989. 02. 20 特許請求の範囲 第2頁右上欄下から3行-右下欄下から5行 (ファミリーなし)	1-13